

厦门大学理学硕士学位论文

聚苯胺纳米线的合成及导电性能的尺寸效应

齐丽

2006 年 6 月

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 200325091

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

聚苯胺纳米线的合成及导电性能的尺寸效应

Synthesis and Size Effect of Conductivities of Polyaniline Nanowires

齐丽

指导教师姓名: 林 仲 华 教授

周 剑 章 博士

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2005 年 6 月

论文答辩时间: 2005 年 6 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目录

聚苯胺纳米线的合成及导电性能的尺寸效应

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
§ 1—1 导电聚合物研究概况	1
§ 1.1.1 导电聚合物的分类	2
§ 1.1.2 导电聚合物的电子结构	5
§ 1.1.3 导电聚合物的制备方法	8
§ 1.1.4 导电聚合物的优异性能及应用前景	9
§ 1—2 导电聚合物纳米线(管)	10
§ 1.2.1 纳米材料及其特性	10
§ 1.2.2 纳米线(管)及其应用	11
§ 1.2.3 导电聚合物纳米线(管)的制备方法	13
§ 1—3 本论文的设想和目的	15
参考文献	16
第二章 实验	23
§ 2—1 主要试剂	23
§ 2—2 电极	24
§ 2—3 实验条件	24
§ 2—4 实验仪器	24
第三章 AAO 模板孔的修饰及导电聚苯胺纳米线的合	27
§ 3—1 前言	28
§ 3—2 阳极氧化铝模板的制备和表征	29
§ 3.2.1 阳极氧化铝薄膜的结构模型	29
§ 3.2.2 阳极氧化铝膜的形成机理	30
§ 3.2.3 阳极氧化铝模板的制备	31
§ 3.2.4 阳极氧化铝模板的形貌表征	32
§ 3—3 阳极氧化铝模板的修饰	35
§ 3.3.1 表面活性剂简介	35
§ 3.3.2 表面活性剂修饰 AAO 模板	38
§ 3.3.3 修饰后 AAO 模板的红外表征	39
§ 3.3.4 修饰后的 Al_2O_3 薄膜的接触角测量	41

§ 3—4 导电聚苯胺纳米线的制备和尺寸测量	43
§ 3.4.1 聚苯胺.....	43
§ 3.4.1.1 聚苯胺的合成方法及聚合机理.....	44
§ 3.4.1.2 聚苯胺的链结构.....	47
§ 3.4.2 导电聚苯胺纳米线阵列在 AAO 模板内的制备.....	51
§ 3.4.3 导电聚苯胺纳米线的尺寸测量.....	51
本章小结	55
参考文献	56
 第四章 聚苯胺纳米线电导性的尺寸效应	61
§ 4—1 前言	62
§ 4.1.1 聚苯胺的导电机理.....	62
§ 4.1.2 导电聚合物纳米线电导率测量方法.....	63
§ 4—2 单根聚苯胺纳米线的电导率	64
§ 4.2.1 电导率的实验测量.....	64
§ 4.2.2 聚苯胺纳米线电导率尺寸效应的原因探讨.....	67
本章小结	69
参考文献	70
 作者攻读硕士学位期间发表的论文	73
致谢	75

Catalog

Synthesis and Size Effect of Conductivities of Polyaniline Nanowires

Chinese Abstract	I
English Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
§1—1 Introduction of Conducting Polymer	1
§1.1.1 Classification of Conducting Polymer.....	2
§1.1.2 Electronic Structure of Conducting Polymer.....	5
§1.1.3 Preparation Method of Conducting Polymer.....	8
§1.1.4 Champion Performance and Application of Conducting Polymer.....	9
§1—2 Conducting Polymer Nanowires (tubes)	10
§1.2.1 Nanomaterials and Their Characters.....	10
§1.2.2 Nanowires(tubes) and Their Application.....	11
§1.2.3 Preparation Method of Conducting Polymer Nanowires (tubes)	13
§1—3 Plan and Aim of This Thesis	15
Reference	16
Chapter 2 Experiment	23
§ 2—1 Reagent.....	23
§ 2—2 Electrode.....	24
§ 2—3 Condition of Experiment.....	24
§ 2—4 Apparatus of Experiment.....	24
Chapter 3 Modification of Pores in AAO Template and Synthesis of Conducting Polyaniline nanowires	27
§ 3—1 Introduction.....	28
§3—2 Preparation and Characterization of AAO Template	29
§3.2.1 Structure of AAO Template.....	29
§3.2.2 Formation Mechanics of AAO Template.....	30
§3.2.3 Preparation of AAO Template.....	31
§3.2.4 Morphology Characterization of AAO Template.....	32

§3—3 Modification of AAO Template	35
§3.3.1 Introduction of Surfactant	35
§3.3.2 Modification of AAO Template by Surfactants	38
§3.3.3 IR characterization of Modified AAO Template	39
§3.3.3 Measurement of Contact Angle of Modified Al_2O_3 Film	41
§3—4 Preparation and Size Measurement of Conducting Polyaniline nanowires	43
§3.4.1 Polyaniline	43
§3.4.1.1 Fabrication and Synthesis Mechanics	44
§3.4.1.2 Structure of Polyaniline Chain	47
§3.4.2 Fabrication of Polyaniline Nanowires in AAO Template	51
§3.4.3 Measurement of diameters of Conducting Polyaniline nanowires	51
Results	55
References	56
..	
Chapter 4 Size Effect of Conductivities of Polyaniline nanowires	61
§4—1 Introduction	62
§4.1.1 Conducting Mechanics of Polyaniline	62
§4.1.2 Measurement of Conducting Polymer Nanowires	63
§4—2 Conductivities of Single Polyaniline nanowires	64
§4.2.1 Measurement of Conductivities	64
§4.2.2 Discussion of Size Effect of Conductivities of Polyaniline nanowires	67
Results	69
References	70
Publication of Author	73
Thanks	75

摘要

聚苯胺纳米线的合成及导电性能的尺寸效应

近年来,具有一维纳米结构的导电聚合物材料成为高分子领域研究的热点。这类材料除了具有和其它纳米材料一样的高比表面积外,还具有优良的导电性能,使其具有更大的应用潜力和研究价值,有望在电子学、非线性光学、光电子学、磁学及相关的纳米光电子器件上获得广泛应用。在众多导电聚合物中,聚苯胺因具有较高的电导率、多样的结构、优异的物理化学性能、较好的环境稳定性以及原料廉价易得、合成方法简便等优点,已成为最有前途的导电高分子之一。在一维聚合物导电材料的制备方法中,模板法是一种较常用的方法。

本文以阳极氧化铝(AAO)膜为模板电聚合制备聚苯胺纳米线,通过阴离子表面活性剂对AAO孔壁的修饰调控聚苯胺纳米线的尺寸。利用透射电子显微镜(TEM)、导电原子力显微镜(CSAFM)等对聚苯胺纳米线进行表征,探讨聚苯胺纳米线电导率的尺寸效应。本文主要研究结果如下:

一、“两步”法制备AAO模板,并在AAO模板中合成聚苯胺纳米线

制备得到的AAO模板的孔径有两种,即约60nm的草酸模板 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -AAO(在草酸溶液中阳极氧化制得)和约20nm的硫酸模板 H_2SO_4 -AAO(在硫酸溶液中阳极氧化制得)。以不同孔径的AAO为模板,通过恒电位方法制备得到直径为60nm和20nm的导电聚苯胺纳米线。

二、利用阴离子表面活性剂对AAO孔壁的修饰,制备小尺寸聚苯胺纳米线

由于AAO孔壁的表面带正电荷(在中性或酸性水溶液中),带负电荷的表面活性剂亲水端通过静电作用或化学键合作用吸附于AAO孔壁表面,于是表面活性剂另外一端,憎水端形成了一憎水层,该憎水层的存在使得亲水的苯胺溶液进入AAO孔内时在空间上受到了约束,液柱的直径减小,导致电聚合生长的聚苯胺纳米线的直径也随之减小。

1 通过红外表征证实阴离子表面活性剂在AAO模板上的吸附。对比修饰了十二烷基磺酸钠的AAO模板和没有修饰的AAO模板的红外光谱图,可以明显发现 $\text{S}=\text{O}$ 的峰位移。

2 通过接触角的测量,证实阴离子表面活性剂对 Al_2O_3 薄膜表面不同程度的修饰作用。

对比修饰了不同阴离子表面活性剂的 Al_2O_3 薄膜和没有修饰的 Al_2O_3 薄膜的接触角,发现阴离子表面活性剂吸附在 Al_2O_3 薄膜表面,使 Al_2O_3 薄膜变为低表面能界面,不易使

其它水溶液润湿；随着阴离子表面活性剂碳链的增长，接触角变大，修饰后的 Al_2O_3 薄膜的润湿性能越差。

3 通过阴离子表面活性剂对 AAO 模板的修饰电聚合制备得到直径为 40nm、30nm、24nm 和 16nm 的导电聚苯胺纳米线。

三、通过导电原子力显微镜（CSAFM）研究聚苯胺纳米线电导率的尺寸效应

1 对比不同直径的单根聚苯胺纳米线的电导率，发现聚苯胺纳米线的电导率随其直径的减小而增大。

2 导电聚苯胺纳米线包含晶态结构。对比不同直径的导电聚苯胺纳米线的电子衍射图，直径越小，其有序性越好。

3 以上两个实验结果的原因可能是模板中聚苯胺链以平行于模板轴方向择优取向，这种择优取向使导电聚苯胺纳米线链排列的有序性增加，孔径越小生长的纳米线的链有序性愈好，导致电导率随着聚苯胺纳米线直径的缩小而增加。

关键词：AAO 模板；聚苯胺纳米线；电导率

Abstract

Synthesis and Size Effect of Conductivities of Polyaniline Nanowires

In recent years, one dimension (1-D) conducting polymer nanostructures, including nanowires, rods and tubes, have been widely studied in polymer research field. This kind of materials has the character of high specific area like other nanomaterials, but also excellent conductivity. 1-D conducting polymer nanostructures are emerging as promising materials for a variety of application in electronics, nonlinear optics, optical electronics, magnetics and related electronic and optical nanodevices. Polyaniline has become one of the most promising conducting polymers because of higher conductivity, various structures, great physicochemical characters, better environmental stability, reasonable and easier available raw material and easy synthesis method. The template method is regarded as a simple and very effective way for preparing 1-D conducting polymer nanomaterial. By different nanoporous template, the conducting polymer nanotubes or nanowires with different nanoscale were fabricated.

In this paper, polyaniline nanowires have been fabricated in AAO template. Our new strategy to modify the diameters of nanowires is to make a hydrophobic AAO wall by assembling anion surfactants on AAO wall. We have studied size effect of conductivities of polyaniline nanowires by transmission electron microscope (TEM) and conducting atomic force microscope (CSAFM). The main results may be demonstrated in 3 ways as follows.

1 Preparation of AAO template using “Two Step” method and synthesis of conducting polyaniline nanowires in AAO template

Two kinds of AAO templates have been fabricated by “Two Step” method. One was prepared in oxalic acid solution, the other was prepared in sulfuric acid solution. The pore diameters of these two AAO templates were 60nm and 20nm separately. By different nanoporous template,

the conducting polyaniline nanowires with different nanoscale were fabricated using potentiostatic method. The diameters of conducting polyaniline nanowires we got were 60nm and 20nm correspondingly.

2 Fabrication of PANI nanowires with smaller diameters in AAO template modified by anion surfactants

Because of positive charge of AAO surface (in neutral and acid aqueous solution), negatively charged hydrophilic head-groups of surfactant are absorbed onto the AAO surface through electrostatic attraction or both electrostatic attraction and chemical binding, and hydrophobic end-groups construct a hydrophobic surface layer. Consequently, a hydrophilic solution will be confined in a smaller volume than that of the template pore. The hydrophobic AAO inwall and the hydrophilic solution result in the size reduction of polymer nanowires or nanotubes synthesized in the AAO template.

- ① Adsorption of anion surfactant on AAO template has been characterized by infrared spectroscopy. Compared the IR spectrograms of AAO template modified by $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ and AAO template without modification, it's obvious to find displacement of peak value of $\text{S}=\text{O}$.
- ② Different modification effects of anion surfactants on Al_2O_3 films have been characterized by contact angle measurement. Compared contact angles of Al_2O_3 films modified by different anion surfactants and Al_2O_3 film without modification, the data show interfaces of Al_2O_3 films become interfaces with low surface energy after modification of anion surfactants, and tough to be wetted by aqueous solution. In addition, we can find contact angles become larger when carbon chains of anion surfactants get longer, that is to say, wetting ability of Al_2O_3 film modified by anion surfactant with longer carbon chain becomes worse.
- ③ Conducting polyaniline nanowires of smaller diameters have been synthesized in AAO templates modified by anion surfactants. The diameters are 40nm, 30nm, 24nm and 16nm separately.

3 Study of size effect of conductivities of polyaniline nanowires by Conducting AFM

- ① Conductivities of single polyaniline nanowires have been gained by using conductive atomic force microscopy (CSAFM). The results show an increase of the conductivity

when the diameter of polyaniline nanowire decreases.

- ② Conducting polyaniline nanowires contain crystalline structure. According to electron diffraction diagrams of polyaniline nanowires, crystallinity is better when the diameter of polianiline nanowire decreases.
- ③ The two results above may have been attributed to relatively high ordered polymer chains orientation of polyaniline nanowire.

Key words: AAO Template; Polyaniline Nanowire; Conductivity

第一章

绪 论

§ 1—1 导电聚合物研究概况

物质根据其电导率可分为绝缘体、半导体、导体和超导体四种类型。通常有机聚合物属于绝缘体的范畴(图 1.1)。但是,1977 年日本筑波大学白川英树(Shirakawa H.)^[1]、美国宾夕法尼亚大学Macdiarmid A. G. 和美国加利福尼亚大学Heeger A. J. 发现,聚乙炔薄膜经电子受体(I_2 , AsF_5 等)掺杂后电导率增加了9个数量级,从 10^{-6} S/cm增加到 10^3 S/cm^[1,2]。这一发现打破了有机聚合物都是绝缘体的传统观念,开创了导电聚合物这一全新的研究领域,引发了世界范围内研究导电聚合物的热潮。为了奖励 Shirakawa H., Macdiarmid A. G. 和Heeger A. J. 三位科学家在这一新兴领域所做的开创性工作,2000年10月,瑞典皇家科学院将2000年诺贝尔化学奖授予了他们,这充分表明了科学社会对该领域研究的高度重视和鼓励。

七十年代初,Shirakawa等人成功合成了高质量的顺式聚乙炔的铜色薄膜和反式聚乙炔的银色薄膜,而且还掌握了控制体系中顺反异构体比例的技术。一次偶然的相遇使得 Shirakawa与Macdiarmid相识,此后Macdiarmid所在的宾夕法尼亚大学就开始与 Shirakawa合作,随后Heeger也参与进来。他们通过X射线衍射和扫描电子显微镜观察到

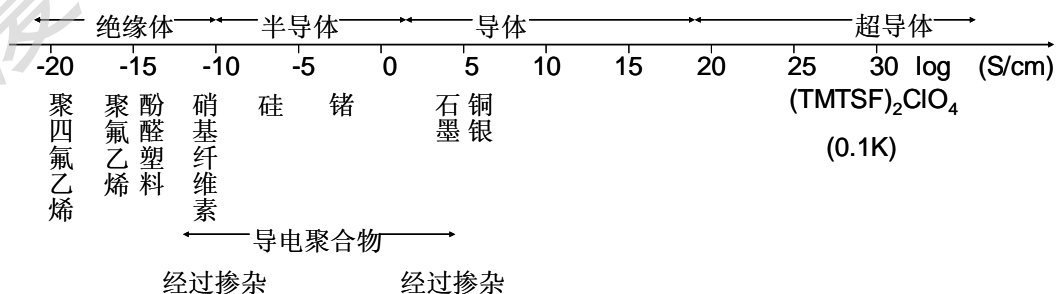


图 1.1 常 材料和导电聚合物的电导率范围

以一定比例组成的顺反式聚乙炔的薄膜都是晶体的，还有光的纤维。这些材料都是半导体。此外，还发现反式异构体这一在低温时的稳定的异构形式，比顺式异构体具有更高的导电性。他们做了一个实验：在低温下，在一个玻璃管中，充入一个有银膜的管子，这个管子可以在不同温度下，产生所要的电阻。将反式聚乙炔的银膜在 Br_2 、 Cl_2 和 I_2 中。十分分钟之后，发现掺入了原子的聚乙炔的导电率有了明显的增加，尤其是 I_2 ，与掺杂的聚乙炔相比，增加的程度超过100%，显示了明显的金属性^[1]。接着三人对碘化的聚乙炔薄膜进行进一步的研究，结果其导电率可高达 10^4 ，导电性能可与金属铜、银相媲美，聚乙炔本身具有半导体的性质，正是掺杂使它的电性质有了质的飞跃。掺杂聚乙炔的发现，成了导电聚合物的开端。近三十年来，科学家们已合成了上千种导电聚合物，这些导电聚合物具有金属或半导体的电学和光学特性，具有聚合物的可塑性，成为不可或缺的新型材料，对于其制备、性质和应用的研究也成为一门新兴的学科^[3-10]。

导电聚合物为导电高分子，它的分子通常由许多小的、重复出现的结构单元组成，即具有明显的聚合物特征。具有共轭键的聚合物经化学或电化学掺杂后形成的，导电率可从绝缘体到导体范围，其导电性能介于半导体和金属之间，可与金属媲美。

§ 1.1.1 导电聚合物的分类

根据导电聚合物的结构特征和导电机理可以将其分为三大类^[7]：一、以电子为载流子的电子导电聚合物、二、以离子为能在聚合物分子间移动的正负离子的离子导电聚合物和以氧化还原反应为电子转移机理的氧化还原型导电聚合物。电子导电聚合物的共同结构特征是分子内有大的线性共轭电子体系，电子可以在分子内自由移动。除早期发现的聚乙炔外，大多数的电子导电聚合物为单环、多环以及杂环的聚合物，如聚对苯、聚苯胺^[11-13]、聚吡咯^[14]、聚噻吩^[15]等(图1.2)。离子导电聚合物的分子具有亲水性，性能好，在一定温度条件下有类液体的性质，允许相对体积较大的正负离子在电场的作用下在聚合物中移动，如聚(4-乙烯基吡啶)。而氧化还原型导电聚合物的导电能力是由可逆氧化还原反应中电子在分子间的转移产生的，因此在聚合物链上带有可进行可逆氧化还原反应的活性中心，如聚乙烯二。


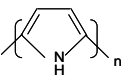
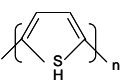
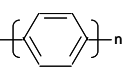
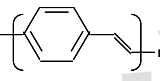
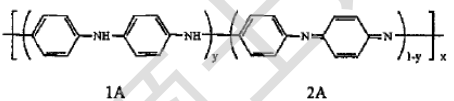
名	缩写	分子结构	发现时间	最高电导率(S/cm)
聚乙炔	PA		1977	10^3
聚吡咯	PPy		1978	10^3
聚噻吩	PTh		1981	10^3
聚对苯	PPP		1979	10^3
聚苯乙炔	PPV		1979	10^3
聚苯胺	PANI		1985	10^3

图 1.2 典型的导电聚合物

根据导电聚合物的性能可分为以下四大类：

1 高导电性导电聚合物

对导电聚合物导电性能具有 作用的因素 多，大体可以 分为如下四个方面：结构因素(链的长度和取向)、 积形态因素、掺杂因素(掺杂方式、掺杂程度和掺杂 件)和环境因素(湿度、 力、光 等)。

2 高 度导电聚合物

导电聚合物的力学 度是评价其材料性能优 的另一个重要参数。化学合成的导电聚合物常常表现为没有任 力学 度的 。电化学 积法是得到高性能导电聚合物膜材料最为有效和直接的方法。许多力学性能良好的导电聚合物材料膜，如聚 ，聚 ，聚苯以及它们的衍生物均是用这种方法得到的。但这 膜的 度都在数十微米以内。电化学聚合的聚合电位、溶剂性质、电极性质、聚合 度、单体 度等对材料的力学性质具有 定性的 [16]。低的聚合 度和稳定而具有电 化作用的 极性分子介质(如乙 ，硝基苯等)有利于生成 积 密、性能良好的 性导电聚合物材料。电极材料

是电化学 性的，并且它与聚合物材料应具有 的相 作用。

3 可加工性导电聚合物

导电聚合物的加工性能是科学工作者面 的 一 。经过近二十年的 力，目前已经成 发 了数种行之有效的技术。这 技术 一不与导电聚合物合成技术 密结合，因此 还没有一种技术可以适用于所有的导电聚合物。

(1) 可 型导电聚合物 人们已经分 了 导电聚合物直接合成为纤维^[17]、膜 或纳米结构^[18]的技术。然而，将导电聚合物加工成所 形 最为简便 的方法就是直接对它们进行 和 。这就要 导电聚合物具有 属 的 顺性和力学 度。到目前为 ，具有高力学性能的聚苯，聚苯胺，聚 等导电聚合物材料均已 世。但它们 导电聚合物家 的极小部分。因此，这 是现在和 后一时间内极具 性的研究领域。

(2) 可溶性导电聚合物 可溶性导电聚合物可以由相应的溶液加工成膜或 成纤维。MacDiarmid 等用 0.1mol/L 水 聚苯胺 化成 色的亚胺后可溶于 基 烷 (NMP)形成 的溶液。Heeger 等用十二烷基苯磺酸或 磺酸掺杂后的聚苯胺具有与聚 乙烯类 的热塑性。可溶性聚 是用十二烷基苯磺酸同步掺杂的方法获得的^[19]。在这种 下，大体积对离子的存在 了导电聚合物的分子链间作用，同时 低了聚合物链间的交 度。研制可溶性导电聚合物的另一个重要的技术是在导电聚合物主链上加入 顺的长链。这一技术可以应用于 所有的导电聚合物单体。最为成功的例子要数聚-3 烷基 的合成^[20]。

(3) 可溶性聚合物前聚物 一 导电聚合物能从相应的非 可溶性导电聚合物前体制得。可溶性前 体在溶解成型后加热 理可 化成 结构。这 前 体有 好的稳定性和相 高的 化率。这是得到聚苯基乙炔膜的常规 。另外，Barilard 等用这一技术得到了高分子量的聚苯^[21]。聚乙炔及其衍生物膜也可以从相应的可溶性 聚体得到。

(4) 导电聚合物复合材料 导电聚合物和其他具有良好性能的绝缘聚合物 合在一 能 其加工性能^[22]。这 的绝缘聚合物 是低成本，低密度，并且具有良好的环境稳定性和加工性能的材料。 聚合物中的 个 之间的相 作用

物的电导率和其他物理性能。绝缘体的存在 然可以 材料的加工性能，但常常 低了其导电性。合成导电聚合物-绝缘聚合物 或接 聚物材料也能导电聚合物的加工性能。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库